PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-324832
(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 2000-143555
(22)Date of filing : 16.05.2000

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
(72)Inventor : SHINJO TAKASHI

(54) RESIN COMPOSITION FOR TONER, AND TONER

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for toner and a toner maintaining good offset resistance, low temperature fixing property and storage property and causing no fog due to production of fine powder in a developing machine.
SOLUTION: The resin composition for toner essentially comprises a polyester block copolymer having 3 × 103 to 5 × 104 weight average mol.wt. and containing polyester blocks by condensation of aliphatic diols and dicarboxylic acids and polyester blocks by condensation of alicyclic diols and dicarboxylic acids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	25.02.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（JP）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号
特開2001－324832
(P2001－324832A)
(43)公開日　平成13年11月22日(2001.11.22)

(51)Int.Cl.'	識別記号	FI		テーマコード'(参考)
G03G 9/087		G03G 9/08	331	2H005

審査請求　未請求　請求項の数6　OL　(全10頁)

(21)出願番号　特願2000－143555(P2000－143555)

(22)出願日　平成12年5月16日(2000.5.16)

(71)出願人　000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72)発明者　新城　隆
滋賀県甲賀郡水口町泉1259　積水化学工業株式会社内

Fターム(参考)　2H005 AA01 CA08 CA17 CA18 DA06 DA10 EA03 EA06 EA07

(54)【発明の名称】　トナー用樹脂組成物及びトナー

(57)【要約】
【課題】　耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供する。
【解決手段】　脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量3×10^3～5×10^4のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】
【請求項1】　脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量3×10^3～5×10^4のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。
【請求項2】　脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなることを特徴とする請求項1記載のトナー用樹脂組成物。
【請求項3】　上記ジカルボン酸類として無水フタル酸を含有してなることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。
【請求項4】　ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が130℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。
【請求項5】　請求項1～4のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない架橋ポリエステル重合体を配合してなることを特徴とするトナー用樹脂組成物。
【請求項6】　請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有してなることを特徴とするトナー。
【発明の詳細な説明】
【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、複写機、プリンター等に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものであり、詳しくは、静電荷像を現像する方式のうちのいわゆる乾式現像方式に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものである。
【0001】
【従来の技術】電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式においては、通常トナーはキャリアーと呼ばれる鉄粉あるいはガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、熱ロール等によって定着されて永久可視像となる。
【0002】定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行なう加熱ローラー法が多用されている。この加熱ローラー法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。
【0003】しかしながら、上記低温定着性を改善しようとすると、トナーの一部が熱定着ローラー表面に付着しそれが紙に再転写するといったオフセット現象が起こり易くなったり、保存性が低下してしまうといった問題がある。
【0004】これらの問題に対して、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物等のビスフェノールA誘導体をポリエステル樹脂のジオール成分として用いることにより、低温定着性、耐オフセット性及び保存性を改善させる多くの試みがある。しかしながら、近年、ビスフェノールAに内分泌撹乱物質の疑いが持たれ、飛散し易い粉体であるトナーの原料として使用することが好ましくないと考えられ始めている。これに加えて、ビスフェノールA誘導体含有ポリエステル樹脂の使用が、トナーの染料や顔料の劣化や定着後の耐光性において問題を呈している。
【0005】このような問題を有するビスフェノールA誘導体に優先して、脂環族ジオールを用いる方法が提案されている。例えば、特開平4－337741号公報には、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール、芳香族ジカルボン酸及び3価以上の多価カルボン酸からなる多価カルボン酸類の縮重合により得られるポリエステル樹脂を結着材樹脂の主構成成分とした電子写真用トナーが開示されている。
【0006】しかし、上記公報に開示されたトナーは、多価カルボン酸で架橋することにより、耐オフセット性は改善されるかも知れないが、低温定着性は十分なものではない。
【0007】又、耐オフセット性と低温定着性とをバランスさせて上記問題に対応しようとする試みもある。これらの試みとして、例えば、低温定着性を改善しようとするための低分子量ポリエステル樹脂と、耐オフセット性を改善しようとするための高分子量ポリエステル樹脂とをブレンドする方法がある。しかし、上記方法を用いて、低分子量ポリエステル樹脂に、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール成分と、ジカルボン酸成分とをランダムに縮重合して得られるポリエステル樹脂は、低温定着性と保存性や樹脂強度と関連する諸性質とのバランスが難しく、低温定着性を改善させようとすると、トナー保存性が低下したり、樹脂強度が低下し、現像機内で微粉の発生が著しくなり、カブリが出易くなるという別種の問題を引き起こすものである。
【0008】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を改良しようとするもので、耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。
【0009】
【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物は、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量3×10^3～5

$\times 10^4$ のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。

【００１０】請求項２記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項１記載の発明のトナー用樹脂組成物において、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分１０～５５モル％と、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分９０～４５モル％とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。

【００１１】請求項３記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項１又は２記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有してなるものである。

【００１２】請求項４記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項１～３のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が５０℃以上であり、軟化点が１２０℃以下であるものである。

【００１３】請求項５記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項１～４のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない架橋ポリエステル重合体を配合してなるものである。

【００１４】請求項６記載の発明のトナーは、請求項１～５のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有してなるものである。

【００１５】本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、２，２－ジメチルプロパン－１，３－ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【００１６】上記脂環族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【００１７】上記ジカルボン酸類とは、２価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の進み易さやガラス転移点（T_{mg}）の低下を抑え得る点で好適に用いられる。

【００１８】本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック（以下、ポリエステルブロックAと略称する）と、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック（以下、ポリエステルブロックBと略称する）の調製法は、特に限定されるものではなく、例えば、常法に従いポリエステル縮重合反応によって得ることができる。又、ポリエステルブロックAとポリエステルブロックBとを含有するポリエステルブロック共重合体は、上記ポリエステルブロックAとポリエステルブロックBとを常法に従い脱水縮重合反応及び脱ジオール縮重合反応によって得ることができる。尚、本発明で用いられる上記ポリエステルブロック共重合体の調製方法は、上記調製方法にのみ限定されるものではない。

【００１９】上記ポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された。GPCは、装置として、日本ミリポアリミテッド社製の「HTR－C」を、カラムとして、昭和電工社製の「KF－８００P」（１本）、「KF－８０６M」（２本）及び「KF－８０２．５」（１本）を直列につないで使用した。測定条件は、温度４０℃、試料濃度０．２重量％THF溶液（０．４５μmのフィルターを通過したもの）、注入量１００μlとし、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

【００２０】上記ポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量が 3×10^3 未満では、樹脂強度が小さくなり、得られるトナーが現像機内で微粉を発生し、カブリを起こし易くなり、5×10^4 を超えると、トナーの定着性が低下することがあるので、3×10^3 ～5×10^4 の範囲に限定される。

【００２１】上記ポリエステルブロック共重合体におけるポリエステルブロックAとポリエステルブロックBとの含有量比は、ポリエステルブロックA１０～５５モル％に対してポリエステルブロックB９０～４５モル％であることが好ましい。上記範囲を外れると、低温定着性、保存性及び樹脂強度のバランスが悪くなり、前述するトラブルにつながるおそれがある。

【００２２】本発明のトナー用樹脂組成物のガラス転移温度（T_{mg}）は、余り低くなると保存性が低下することがあるため、Tg５０℃以上であることが好ましい。尚、上記T_{mg}は、ＪＩＳ Ｋ ７１２１に準拠して測定されたものであり、該規格（９．３「ガラス転移温度の求め方」）に記載される中間点ガラス転移温度を意味するものである。

【００２３】又、本発明のトナー用樹脂組成物の軟化点は、余り高くなると定着性が低下するため、１３０℃以下であることが好ましい。尚、上記軟化点は、高化式フローテスター（島津製作所社製、「ＣＦＴ－５００型」）を用い、表１に示されるフロー軟化点の測定条件に従って測定し、図１に示される解析用フローチャートのｈ／２に相当するフロー曲線上の点Ｔ（フロー軟化点）の温度を意味するものである。

＊【表１】

【００２４】

＊

項　目	条　件
測定機器	高化式フローテスター（島津製作所ＣＦＴ－５００型）
測定試料	１．００ｇ（目開き 1.19mmの ＪＩＳ標準篩通過物）
荷重	２０ Ｋｇ／ｃｍ²
オリフィス	１ ｍｍφ × １ ｍｍ
予備温度	４０℃（トナー用樹脂組成物の場合８０℃）
予備時間	５ 分
チャート速度	２０ ｍｍ／ｍｉｎ
プランジャー	１．０ ｃｍ²
昇温速度	６±０．５ ℃／ｍｉｎ

【００２５】上記軟化点は、後述する着色料として用いられる染顔料の種類等によって異なり、フルカラートナー用樹脂組成物にあっては、更に好ましくは１２０℃であり、モノクロカラートナー用樹脂組成物にあっては、フルカラートナー用樹脂組成物より若干高温寄りの１３０℃以下であることが好ましいのである。

【００２６】上記ポリエステルブロック共重合体には、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない架橋ポリエステル重合体（以下、単に架橋ポリエステル重合体と略称する）が配合してトナー用樹脂組成物を調製することが好ましい。勿論、着色剤として用いられる後述する染顔料の種類によっては、架橋ポリエステル重合体の配合の必要がない場合もあるが、特にモノクロトナー用樹脂組成物には、上記架橋ポリエステル重合体の配合によって耐オフセット性を顕著に改善することができる。

【００２７】上記架橋ポリエステル重合体は、内分泌撹乱物質の疑いがあるビスフェノールA誘導体を排除するものであり、例えば、３価以上のカルボン酸類及び／又は３価以上のアルコールと、ジカルボン酸類及びジオールとを常法により縮重合させ、ジカルボン酸類及びジオールとを常法により縮重合させた後、ジイソシアネート化合物やエポキシ化合物等の架橋剤を反応させて得られるものである。

【００２８】上記架橋ポリエステル重合体のフロー軟化点は、余り高いと、定着性が低下し、余り低いと耐オフセット性の改善効果が現出しないので、好ましくは１２０～２００℃である。又、上記架橋ポリエステル重合体のガラス転移点（T_{mg}）は、余り低いと保存性が低下するので、好ましくは５０℃以上である。

【００２９】上記ポリエステルブロック共重合体に対する架橋ポリエステル重合体の配合量比は、モノクロトナー用樹脂組成物の場合、架橋ポリエステル重合体の配合量比が余り高いと定着性が低下し、余り低いと耐オフセット性の改善効果が現出しないので、ポリエステルブロック共重合体２０～９０重量％に対して、架橋ポリエステル重合体８０～１０重量％であることが好ましく、フルカラートナー用樹脂組成物の場合、若干量の架橋ポリエステル重合体の含有によって耐オフセット性の改善効果が認められるが、余り多量に配合されると、かえって定着性を低下させるので、ポリエステルブロック共重合体１００～８０重量％に対して、架橋ポリエステル重合体０～２０重量％であることが好ましい。

【００３０】本発明のトナー用樹脂組成物は、本発明の目的を達成し得る範囲内で、スチレン－アクリル樹脂等のビニル系共重合樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等のポリエステルブロック共重合体に対する架橋ポリエステル重合体以外の樹脂が含有されてもよい。尚、上記ビニル系共重合体は、架橋構造をとっていてもよい。

【００３１】又、本発明のトナー用樹脂組成物には、更に、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、パラフィン等が添加されてもよい。

【００３２】本発明のトナーの製造方法は特に限定されないが、通常、樹脂組成物中に、離型剤、着色剤、電荷制御剤、更には必要に応じて、磁性トナー用磁性粉、流動性改善剤として疎水性シリカ等を分散混合し、熱溶融混練した後粉砕して製造される。尚、上記離型剤は、樹脂組成物の重合時に分散させておいてもよい。

【００３３】上記離型剤としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィンワックスなどが挙げられる。上記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローダミンーB、キナクリドン等が挙げられ、通常、樹脂組成物１００重量部に対して１～１０重量部添加される。

【００３４】上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との２種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、

例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負荷電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。これらの電荷制御剤は、通常、樹脂組成物１００重量部に対して、０．１～１０重量部添加される。

【００３５】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【００３６】（フルカラートナー用樹脂組成物の製造）（実施例１、２及び比較例１～４）２リットル四つ口フラスコに、還流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、表２に示される配合組成で、ジカルボン酸類（無水フタル酸（PAn））、ジオール類（１，４－シクロヘキサンジメタノール(CHDM)又はエチレングリコール(EG)）及びエステル化触媒（ジブチルスズオキサイド(DBTO)）を仕込み、２００℃で、生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応させた。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了させ、ポリエステルブロックＡを得た。

【００３７】別の２リットル四つ口フラスコで、表２に示される配合組成で、同様にしてポリエステルブロック＊Ｂを得た後、先に得たポリエステルブロックＡを添加して溶融混合し、蒸留塔を取り外すと共に真空ポンプを取り付け、系内を５ｍｍＨｇ以下に減圧し、２２０℃、攪拌回転数１２０ｒｐｍで、縮合反応で生じた遊離ジオールを系外へ留出させて、表２に示されるポリエステルブロック共重合体①～⑥を得た。

【００３８】（比較例５）カルボン酸類、ジオール類及びエステル化縮合触媒を、表２に示される配合組成で、実施例１と同様な反応手順で縮重合して、ポリエステルランダム共重合体⑦を得た。

【００３９】（フルカラートナーの製造）（実施例１、２及び比較例１～５）得られたポリエステルブロック共重合体①～⑥及びポリエステルランダム共重合体⑦からなるフルカラートナー用樹脂組成物を用い、これらを含む下記配合物を混合し、１５０℃で溶融混練した後、ジェットミルで粒径約１０μｍに粉砕し、これに疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名「Ｒ９７２」）０．３重量％を添加混合して各々トナーを得た。尚、フルカラートナー用樹脂組成物①～⑦は、実施例１、２、比較例１～５の順に番号順に割り付けられている。

【００４０】

・フルカラートナー用樹脂組成物（①～⑦）	１００重量部
・荷電制御剤（保土谷化学社製、商品名「TP-302」）	３重量部
・カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「MA-100」）	６．０重量部
・ポリプロピレンワックス（三洋化成社製、商品名「ﾋﾞｽｺｰﾙ660P」）	４．０重量部

【００４１】更に、上記カーボンブラックに替えて、イエローにジスアゾイエロー、マゼンタにカーミン６Ｂ及びシアンに銅フタロシアニンの各々を用いて上記同様にフルカラートナーを作製した。

【００４２】上記実施例１、２及び比較例１～５で得られたフルカラートナー用樹脂組成物及びこれらを用いたフルカラートナーの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表２及び表３に示した。

【００４３】（１）定着性（定着温度）

得られたトナー６．０重量部を粒径約５０～８０μｍの鉄粉キャリアー９４．０重量部とを混合して現像剤を作り、電子写真複写機に、該現像剤を用いて未定着画像より複数枚の複写物を作成した。複写に際して、電子写真複写機の熱定着ロールの設定温度を１℃単位で上昇させて、最低定着温度を測定した。上記最低定着温度とは、定着画像をタイプライター用砂消しゴムによって常法に従い摺擦して、設定温度を順次高めて行き、定着画像が実質的にその濃度が変化しなくなる時の設定温度を定着温度とした。

【００４４】尚、電子写真複写機は、富士ゼロックス社製の「Ａｃｏｌｏｒ６８６」を試験用に改造したものを用いた。

【００４５】（２）耐オフセット性

電子写真複写機の熱定着ロールの設定温度を１９０℃にして、前項で用いたものと同じ現像剤を用いて未定着画像より連続して複写し、トナー定着時のオフセットの発生の有無を目視により観察し、発生が認められなかったものを「○」、オフセットの発生が認められたものを「×」と評価した。

【００４６】（３）定着表面平滑性（光沢）

前項の耐オフセット性試験と同様の連続複写（熱定着ロールの設定温度：１９０℃）を行い、オフセットの発生がない安定した時期の試料について、定着表面平滑性をその光沢を測定して評価した。評価は、グロス５０以上を「○」、グロス４５以上５０未満を「△」、グロス４５未満を「×」とした。尚、光沢の測定は、米国ガードナー社製の光沢度計（「グロスガード」、入射角６０度）を用いた。

【００４７】（４）画質（カブリの有無）

第１項の定着性で得られた定着温度で前項までと同じ現像剤を用いて未定着画像より連続して複写し、複写開始より１００枚目の定着画像のカブリの有無を目視により観察し、カブリが認められなかったものを「○」、カブリの発生が認められたものを「×」と評価した。

【００４８】（５）保存性

得られたトナーの各２０ｇ秤取して２００ｍｌの試験ビンに封入し、５０℃の恒温槽中に４８時間保存した後、ホソカワミクロン社製、「パウダーテスターＰＴ－Ｅ型」を用いて、振幅１ｍｍ、１０秒間の条件で、篩試験を行い、目開き２５０μｍの篩上の残存量が１ｇ以下であったものを「○」、１ｇを超えたものを「×」と評価した。

＊【００４９】（６）透明性

第１項の定着性で得られた定着温度で前項までと同じ現像剤を用いて未定着画像より連続して複写したものよりランダムに試料を抜き取り、定着後のハーフトーン部分の色合いを目視で観察し、ハーフトーンが再現できたものを「○」、再現できたが、やや不満足であるものを「△」、再現できなかったものを「×」と評価した。

【００５０】

【表２】

		配合組成（モル%）				物性		
		ｼﾞｶﾙﾎﾞﾝ酸	ｼﾞｵｰﾙ		触媒	重量平均分子量Mw（×10⁴）	ﾌﾛｰ軟化点（℃）	ｶﾞﾗｽ転移点（℃）
		PAn	CHDM	EG	DBTO			
ﾌﾞﾛｯｸ共重合体① ﾌﾞﾛｯｸA/ﾌﾞﾛｯｸB =70/30	ﾌﾞﾛｯｸA	70	84	—	0.063	0.86	106.3	62.1
	ﾌﾞﾛｯｸB	30	—	36	0.027			
ﾌﾞﾛｯｸ共重合体② ﾌﾞﾛｯｸA/ﾌﾞﾛｯｸB =50/50	ﾌﾞﾛｯｸA	50	60	—	0.045	1.28	107.8	59.0
	ﾌﾞﾛｯｸB	50	—	60	0.045			
ﾌﾞﾛｯｸ共重合体③ ﾌﾞﾛｯｸA/ﾌﾞﾛｯｸB =95/5	ﾌﾞﾛｯｸA	95	114	—	0.085	0.89	124.2	76.1
	ﾌﾞﾛｯｸB	5	—	6	0.005			
ﾌﾞﾛｯｸ共重合体④ ﾌﾞﾛｯｸA/ﾌﾞﾛｯｸB =30/70	ﾌﾞﾛｯｸA	30	36	—	0.027	2.80	117.2	55.9
	ﾌﾞﾛｯｸB	70	—	84	0.063			
ﾌﾞﾛｯｸ共重合体⑤ ﾌﾞﾛｯｸA/ﾌﾞﾛｯｸB =50/60	ﾌﾞﾛｯｸA	50	60	—	0.045	3.50	137.4	75.2
	ﾌﾞﾛｯｸB	50	—	60	0.045			
ﾌﾞﾛｯｸ共重合体⑥ ﾌﾞﾛｯｸA/ﾌﾞﾛｯｸB =50/50	ﾌﾞﾛｯｸA	50	60	—	0.045	0.28	91.5	45.0
	ﾌﾞﾛｯｸB	50	—	60	0.045			
ﾗﾝﾀﾞﾑ共重合体⑦		100	60	60	0.090	2.60	120.1	62.4

【００５１】

【表３】

11 12

		樹脂組成物	定着性（定着温度）(℃)	耐オフセット性	定着表面平滑性(光沢)	画質(カブリ)	保存性	透明性
実施例	1	ﾌﾞﾛｯｸ共重合体①	125	○	○	○	○	○
	2	ﾌﾞﾛｯｸ共重合体②	127	○	○	○	○	○
比較例	1	ﾌﾞﾛｯｸ共重合体③	143	○	×	○	○	×
	2	ﾌﾞﾛｯｸ共重合体④	134	○	○	○	○	○
	3	ﾌﾞﾛｯｸ共重合体⑤	153	○	×	○	○	×
	4	ﾌﾞﾛｯｸ共重合体⑥	112	×	○	×	×	○
	5	ﾗﾝﾀﾞﾑ共重合体⑦	139	○	○	○	○	○

【００５２】表３より明らかなように、実施例１及び２のトナーは、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、ハーフトーンの再現性の因子となる透明性にも優れるものであって、単にこれらの諸性能のバランスが良好に保持されているに止まらず、高品質なものであることが判る。これに対して、比較例４のトナーは、低温で良好な定着性を示すが、耐オフセット性、保存性が悪く、且つ、カブリも発生もあって良好な画質は得られないものであり、比較例１及び３のトナーは、定着性が余り良くなく、ハーフトーンの再現も余り良くないものであった。比較例２のトナーは、若干定着温度が高いものではあったが、辛うじて従来のランダム共重合体からなるポリエステル樹脂を結着材として用いた比較例５のトナー共々合格点であった。

【００５３】〔モノクロトナー用樹脂組成物の製造〕

（実施例３、４及び比較例６～１０）

ポリエステルブロック共重合体の調製に用いたものと同じ縮重合装置を用い、表４に示される配合組成で、表４に示されるジカルボン酸〔テレフタル酸（TFA)〕、ジオール類〔エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール（DEG)、トリエチレングリコール（TEG)、１，３－プロピレングリコール(PG)、ネオペンチルグリコール（NPG)〕及び３価のカルボン酸〔１，２，４－ベンゼントリカルボン酸（無水）：(TMA)〕及びエステル化縮合触媒（実施例1と同じ）を仕込み、ポリエステルブロック共重合体と同様にして架橋ポリエステル樹脂を調製した。得られた架橋ポリエステル樹脂のフロー軟化点及びガラス転移点を表４に併せて示した。

【００５４】

【表４】

13 14

	配合組成（モル%）					物性	
	ｼﾞｶﾙﾎﾞﾝ酸	ｼﾞｵｰﾙ		3価のｶﾙﾎﾞﾝ酸	触媒	ﾌﾛｰ軟化点(℃)	ｶﾞﾗｽ転移点(℃)
架橋ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ	TPA 100	PG 82	TEG 18	TMA 14	DBTO 0.01	143.2	62.5
架橋ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ	TPA 100	NPG 75	DEG 25	TMA 25	DBTO 0.01	136.5	60.1
架橋ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ	TPA 100	EG 40	PG 50 TEG 10	TMA 14	DBTO 0.01	128.4	58.2

【００５５】得られた架橋ポリエステル樹脂に、先に得られたポリエステルブロック共重合体①～⑥及びポリエステルランダム共重合体⑦を、表５に示される配合組成に従って仕込み、更に、該樹脂組成物の濃度が、４０重量％となるようにトルエンを注入し、加熱攪拌下に溶融混合した後、常圧で２時間、減圧で１時間脱溶剤してモノクロトナー用樹脂組成物を得た。

【００５６】〔モノクロトナーの製造〕 *

・モノクロトナー用樹脂組成物　１００重量部
・クロム含金染料（オリエント化学工業社製、商品名「ﾎﾞﾝﾛﾝS-34」）　１．５重量部
・カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「MA-100」）　６．５重量部
・ポリプロピレンワックス（三洋化成社製、商品名「ﾋﾞｽｺｰﾙ660P」）　４．０重量部

【００５８】上記実施例３、４及び比較例６～１０で得られたモノクロトナー用樹脂組成物及びこれらを用いたモノクロトナーの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表５及び表６に示した。

【００５９】（１）定着性（定着温度）

得られたトナー６．５重量部を粒径約５０～８０μmの鉄粉キャリアー９３．５重量部とを混合して現像剤を作ったこと、及び試験に用いた電子写真複写機としてコニカ社製の「７０５０」を試験用に改造したものを用いたこと以外は、フルカラートナーと同様にして最低定着温度を測定した。最低定着温度の判定方法としては、摺擦材として、タイプライター用砂消しゴムに替えて綿パッドを用いて摺擦し、下式（１）で得られる定着強度が８５％もしくはこれ以上の値となる設定温度を定着温度とした。尚、式（１）中の画像濃度は、マクベス社製の反射濃度計「ＲＤ－９１４」を使用した。

*（実施例３、４及び比較例６～１０）得られたモノクロトナー用樹脂組成物を用い、これを含む下記配合物を混合し、１５０℃で溶融混練した後、ジェットミルで粒径約１０μmに粉砕し、これに疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名「Ｒ９７２」）０．３重量％を添加混合して各々トナーを得た。

【００５７】

【００６０】（２）耐オフセット性

電子写真複写機の熱定着ロールの表面温度を高温部と低温部の双方に段階的に変化させて、上記未定着画像を有する転写紙のトナー像の定着を行って複写物を得た。上記転写時に、複写紙の余白部分にトナーによる汚れの発生がある、高温部と低温部の臨界温度を測定し、上記汚れの発生がない温度領域を非オフセット温度領域とし、この温度領域の幅を非オフセット温度幅とした。

【００６１】（３）保存性

フルカラートナーと同じ方法で耐試験を行い、同じ基準で評価した。

【００６２】（４）画質（カブリの有無）

フルカラートナーと同じ方法で観察し、同じ基準で評価した。

【００６３】

【表５】

15 16

	配合組成（重量部）		物性	
	ポリエステル共重合体	架橋ポリエステル	フロー軟化点（℃）	ガラス転移点（℃）
実施例３	ブロック共重合体① 70	架橋ポリエステル 30	120.7	62.2
実施例４	ブロック共重合体② 60	架橋ポリエステル 40	122.1	59.4
比較例６	ブロック共重合体③ 70	架橋ポリエステル 30	131.6	71.4
比較例７	ブロック共重合体④ 60	架橋ポリエステル 40	126.8	57.5
比較例８	ブロック共重合体⑤ 60	架橋ポリエステル 40	132.9	67.3
比較例９	ブロック共重合体⑥ 70	架橋ポリエステル 30	111.7	49.1
比較例１０	ランダム共重合体⑦ 70	架橋ポリエステル 30	129.1	62.4

【００６４】 【表６】

17 18

		非オフセット温度領域（℃）	非オフセット温度幅（℃）	定着性（定着温度）（℃）	保存性	画質（ガブリ）
実施例	3	100↓～230↑	130↑	131	○	○
	4	100↓～230↑	130↑	132	○	○
比較例	6	106 ～230↑	124↑	144	○	○
	7	100↓～230↑	130↑	138	○	○
	8	113 ～230↑	117↑	145	○	○
	9	100↓～230↑	130↑	127	×	×
	10	103 ～230↑	127↑	141	○	○

【００６５】表６より明らかなように、実施例３及び４のトナーは、低温でも良好な定着性を示し、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、これらの諸性能のバランスが良好に保持されて高品質なものであることが判る。これに対して、比較例６～１０のトナーは、いずれも相対的に高い定着温度を示し、比較例９のトナーは、定着温度は低いが、保存性及びカブリの発生等画質が悪く、使用に供し得ないものであることが判る。

【００６６】

【発明の効果】本発明のトナー用樹脂組成物は、上述のように構成されているので、着色料の染顔料等を強固に結着させると共に、強靭なトナー塗膜を形成し、複写紙に強固に塗着し得るものであり、熱や機械的摩擦によって微粉化して周囲や複写紙を汚染したり、粘着性によって複写紙を無用に汚染することのないものである。

【００６７】本発明のトナーは、上述のように構成されているので、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、ハーフトーンの再現性も良好であって、単にこれらの諸性能のバランスが良好に保持されているに止まらず、いずれの性能も高品質なものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のトナー用樹脂組成物の物性解析用フローチャートである。

【図１】

